

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-148718

(43)Date of publication of application : 07.06.1996

(51)Int.Cl.

H01L 33/00

H01L 21/205

H01L 31/04

H01S 3/18

(21)Application number : 07-221816

(22)Date of filing : 30.08.1995

(71)Applicant : TOSHIBA CORP

(72)Inventor : FUJIMOTO HIDETOSHI  
NITTA KOICHI  
ISHIKAWA MASAYUKI  
SUGAWARA HIDETO  
KOKUBU YOSHIHIRO  
YAMAMOTO MASAHIRO

(30)Priority

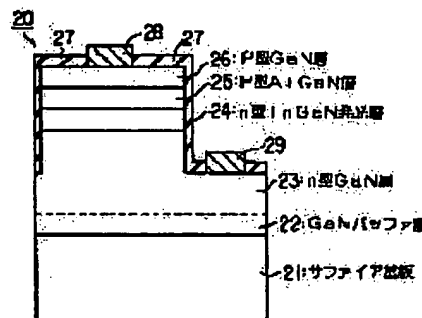
Priority number : 06222773 Priority date : 19.09.1994 Priority country : JP

## (54) COMPOUND SEMICONDUCTOR DEVICE

(57)Abstract:

**PURPOSE:** To quickly form a flat film by containing magnesium or zinc with a specific concentration for quickening the migration of a semiconductor film from three-dimensional growth to two-dimensional growth.

**CONSTITUTION:** In n-type nitride compound semiconductor crystal film where Si is added, the migration from three-dimensional growth to two-dimensional growth is slow. However, by adding magnesium simultaneously, the migration from the three-dimensional growth to the two-dimensional growth occurs relatively quickly, namely when the film thickness is thin. By adding magnesium, a flat thin film can be formed quickly. However, since magnesium is originally an impurity of acceptor property originally, its excessive addition prevents n-type crystal. The range of impurity concentration for achieving effect is  $1 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$  -  $1 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$  in magnesium and  $1 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$  -  $1 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$  in zinc. Buffer layer 22, n-type GaN layer 23, and n-type InGaN layer 24 are formed on Sapphire substrate 21. The addition of Zn helps a flat thin film to grow and a flat thin film can be formed quickly.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 16.01.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 08.04.2003

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2003-08200

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 08.05.2003

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-148718

(43) 公開日 平成8年(1996)6月7日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 33/00		C		
21/205				
31/04				
H 0 1 S 3/18				
			H 0 1 L 31/ 04	E
			審査請求 未請求 請求項の数6	OL (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平7-221816

(22) 出願日 平成7年(1995)8月30日

(31) 優先権主張番号 特願平6-222773

(32) 優先日 平6(1994)9月19日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(72) 発明者 藤本 英俊

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝研究開発センター内

(72) 発明者 新田 康一

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地 株式会社東芝堀川町工場内

(72) 発明者 石川 正行

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地 株式会社東芝堀川町工場内

(74) 代理人 弁理士 鈴江 武彦

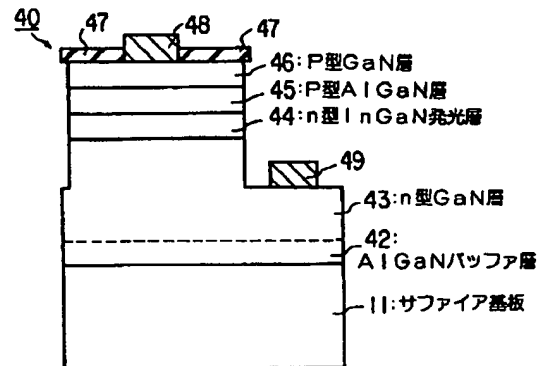
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 化合物半導体装置

(57) 【要約】

【課題】 高輝度且つ高信頼性を有する窒化物系化合物半導体からなる発光素子を提供する。

【解決手段】 サファイア基板11上に発光ダイオード40が配設される。発光ダイオード40は、この順に気相成長されたn型GaN層43、n型InGaN発光層44、p型AlGaN層45、p型GaN層46を具備する。p型GaN層46には及びp型AlGaN層45には、夫々 $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 、 $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ の濃度でマグネシウムが含有される。n型GaN層43及びn型InGaN発光層44には $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ の濃度で水素が含有され、これにより、p型GaN層46及びp型AlGaN層45からのマグネシウムの拡散が防止される。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】結晶基板と、前記基板に支持されるように気相成長により形成された、*n*型若しくは*i*型の窒化物系化合物からなる半導体膜と、を具備し、前記半導体膜が、その3次元成長から2次元成長への移行を早めるため、 $1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3} \sim 1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ のマグネシウム若しくは $1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3} \sim 1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ の亜鉛を含有することを特徴とする化合物半導体装置。

【請求項2】結晶基板と、前記基板に支持されるように気相成長により形成された、窒化物系化合物からなる半導体膜と、を具備し、前記半導体膜が、その窒素空孔を埋めるため、 $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3} \sim 5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ の炭素、 $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3} \sim 1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ の酸素、 $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3} \sim 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ のセレン、若しくは $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3} \sim 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ の硫黄を含有することを特徴とする化合物半導体装置。

【請求項3】結晶基板と、前記基板に支持されるように気相成長により形成され、且つマグネシウムを含有する、*p*型若しくは*i*型の窒化物系化合物からなる半導体膜を具備し、前記半導体膜が、そのエッチングを容易にするため、 $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3} \sim 8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ の珪素を含有することを特徴とする化合物半導体装置。

【請求項4】結晶基板と、前記基板に支持され且つ互いに積層された第1及び第2半導体膜を具備し、第1半導体膜が気相成長により形成された*n*型若しくは*i*型の窒化物系化合物からなり、前記第2半導体膜がマグネシウムを含有する*p*型若しくは*i*型の窒化物系化合物からなり、前記第1半導体膜が、前記第2半導体膜からのマグネシウムの拡散を防止するため、 $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3} \sim 1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ の水素を含有することを特徴とする化合物半導体装置。

【請求項5】前記半導体装置が、夫々が窒化物系化合物からなり且つ前記基板に支持された発光ダイオードを構成する複数の半導体膜を具備し、前記半導体膜は前記複数の半導体膜に含まれることを特徴とする請求項1乃至4のいずれかに記載の化合物半導体装置。

【請求項6】前記複数の半導体膜の夫々が、Ga<sub>2</sub>N、InGa<sub>2</sub>N、InGaAlNからなる群から選択された材料からなることを特徴とする請求項5に記載の化合物半導体装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、基板上に形成された窒化物系の化合物半導体からなる化合物半導体装置に関し、特に、化合物半導体発光装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術】現在、青色或いは紫色の発光ダイオード用の材料として、一般式がBA<sub>1</sub>Ga<sub>1-n</sub>Nで表わされる窒化物系化合物半導体が知られている。この材料を利用した発光ダイオードとして知られているものは、MI

S (Metal-Insulator-Semiconductor) 構造のものである。このようなMIS型の発光ダイオードは、動作電圧が高く、発光強度も弱く、更に素子の寿命も短いという欠点がある。これらの欠点に対する方策の一つとして、*pn*接合型にすることが既に知られている。

【0003】上記材料系は、主として有機金属気相成長法（以下、MOCVD法）や分子線エピタキシー法（MBE法）により、サファイア基板上に成長されている。この方法に限らず窒化物系化合物半導体には、様々な問題点がある。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】窒化物系化合物半導体の問題点の1つは結晶成長過程における問題点である。通常、MOCVD法やMBE法といった非平衡状態を用いた結晶成長では、まず成長するための結晶核が形成され、次に核全体が成長（3次元成長）し、その後複数の核が結合し平坦膜となり、最後にその膜が成長軸方向に成長（2次元成長）するという過程を経る。本発明者らがサファイアを基板として用いて結晶成長を行なったところ、特に珪素を添加した*n*型結晶の成長においては、故意に添加していないいわゆるアンドープ膜やマグネシウムをドーピングした*p*型膜と比較して3次元成長から2次元成長へ移行する時間が長く、1μm以下の厚さを有する薄膜においては特に平坦膜が得られにくいという問題点が判明した。

【0005】2番目はこのようにしてできた結晶本質に関する問題点である。一般に窒化物系化合物半導体では、窒素の蒸気圧が非常に高いため、結晶中に窒素空孔が生成しやすいということがよく知られている。この窒素空孔はエネルギーレベルの深いドナー準位を形成する。そのため特に発光素子においては発光層で生じた光がこの深いドナー準位に関連した低エネルギーの遷移によって吸収され、素子の光取り出し効率が低減する。このような窒素空孔を埋める手段としては特開昭49-297770に記載されているように、窒素以外のV族元素、具体的にははりん（P）や砒素（As）を用いることが知られている。しかしながら、例えば窒化ガリウム（Ga<sub>2</sub>N）にこのような不純物を添加した場合においては、Ga<sub>2</sub>Nよりも砒化ガリウム（Ga<sub>2</sub>P）或いは砒化ガリウム（Ga<sub>2</sub>As）の方がエネルギーギャップが著しく小さい。このため、これらの混晶半導体においてはエネルギーギャップが著しく低下し、窒化物系化合物半導体の特性である大きなエネルギーギャップを利用した短い波長の発光を得られないという問題点がある。

【0006】3番目も結晶の品質の問題点である。半導体素子形成に通常用いられているSiやGaAsといった半導体基板上に、窒化物系化合物半導体膜を形成した場合においては、それらの半導体基板が立方晶系であるために、基板上に成長された窒化物系化合物半導体膜も

基板の結晶型が保存され、エピタキシャル層が立方晶系の膜となり、六方晶系の膜が得られない。このため、これまでではサファイアを基板として使用することで、六方晶系の窒化物系化合物半導体膜を得ている。しかしながら、このサファイアを基板として用いた場合には基板に導電性がないために、積層された窒化物系化合物半導体膜構造を形成した半導体素子、特に通常の発光素子においては、表面に現われていない層へ電気的接触を図る場合に表面からいくつかの層をエッチング除去する必要がある。本発明者らが実験を行なった結果、マグネシウム

を添加した通常のp型窒化物系化合物半導体結晶層ではエッチング処理によって除去することが非常に困難であるという問題点が判明した。  
 【0007】4番目は結晶成長後の素子形成工程に関する問題である不純物の拡散である。本発明の対象である窒化物系化合物半導体に限らず、半導体素子の作製工程では、通常、結晶成長を行なった後に、様々な目的で熱処理が施される。この場合、熱処理のために所望の領域に止まっていることを望まれる不純物が拡散し、素子の諸特性に対して悪影響を及ぼすという問題点がある。本発明者らが実験を行なったところ、通常用いられる不純物の中ではマグネシウムの拡散が最も顕著であることが判明した。

【0008】上述のように、窒化物系化合物半導体膜には、その結晶自身の特性或いは結晶成長の観点から、平坦な薄膜形成の困難さ、窒素空孔の存在、結晶をエッチングする際の困難さ、熱処理工程における不純物の拡散といった様々な問題点がある。これらの問題点は、特にサファイアを基板として用いた窒化物系化合物半導体膜半導体素子、特に発光素子を形成する上で大きな課題となっている。

【0009】本発明は以上の問題点を鑑みてなされたもので、窒化物系化合物半導体層の形成において、不純物添加という一つの手段を用いてこれらの問題点の解決をはかることを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明の第1の視点に係る化合物半導体装置は、結晶基板と、前記基板に支持されるように気相成長により形成された、n型若しくはi型の窒化物系化合物からなる半導体膜と、を具備し、前記半導体膜が、その3次元成長から2次元成長への移行を早めるため、 $1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3} \sim 1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ のマグネシウム若しくは $1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3} \sim 1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ の亜鉛を含有することを特徴とする。

【0011】本発明の第2の視点に係る化合物半導体装置は、結晶基板と、前記基板に支持されるように気相成長により形成された、窒化物系化合物からなる半導体膜と、を具備し、前記半導体膜が、その窒素空孔を埋めるため、 $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3} \sim 5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ の炭素、 $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3} \sim 1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ の酸素、 $1 \times 10^{16}$

$\text{cm}^{-3} \sim 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ のセレン、若しくは $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3} \sim 1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ の硫黄を含有することを特徴とする。

【0012】本発明の第3の視点に係る化合物半導体装置は、結晶基板と、前記基板に支持されるように気相成長により形成され、且つマグネシウムを含有する、p型若しくはi型の窒化物系化合物からなる半導体膜を具備し、前記半導体膜が、そのエッチングを容易にするため、 $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3} \sim 8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ の珪素を含有することを特徴とする。

【0013】本発明の第4の視点に係る化合物半導体装置は、結晶基板と、前記基板に支持され且つ互いに積層された第1及び第2半導体膜を具備し、第1半導体膜が気相成長により形成されたn型若しくはi型の窒化物系化合物からなり、前記第2半導体膜がマグネシウムを含有するp型若しくはi型の窒化物系化合物からなり、前記第1半導体膜が、前記第2半導体膜からのマグネシウムの拡散を防止するため、 $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3} \sim 1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ の水素を含有することを特徴とする。

【0014】本発明の第5の視点に係る化合物半導体装置は、本発明の第1乃至4の視点の化合物半導体装置のいずれかにおいて、前記半導体装置が、夫々が窒化物系化合物からなり且つ前記基板に支持された発光ダイオードを構成する複数の半導体膜を具備し、前記半導体膜は前記複数の半導体膜に含まれることを特徴とする。

【0015】本発明の第6の視点に係る化合物半導体装置は、本発明の第5の視点の化合物半導体装置において、前記複数の半導体膜の夫々が、GaN、InGa<sub>N</sub>、InGaAlNからなる群から選択された材料からなることを特徴とする。

【0016】本発明の効果は元素によって、その対象とする問題点が異なる。そのため、それらの元素による問題点への作用を個々に説明する。元素は、マグネシウム及び亜鉛のグループ、炭素、酸素、セレン及び硫黄のグループ、珪素、水素の4つに分けられる。

【0017】まず、マグネシウム及び亜鉛のグループについて説明する。これらの元素は第1の問題点である成長時の結晶の平坦性に関するものである。本発明者らが実験を行なった結果、Siを添加したn型窒化物系化合物半導体結晶膜では3次元成長から2次元成長への移行が遅いことは上述した通りである。このような成長に対して、マグネシウムを同時に添加したところ、3次元成長から2次元成長への移行がマグネシウムを添加しない場合と比較して早い時間、即ち膜厚が薄い時で起こることが判明した。即ち、マグネシウムを添加することによって平坦な薄膜を形成することができるようになる。しかしながら、マグネシウムは本来アクセプター性の不純物であるため、大量に添加することはn型結晶の形成を阻害する。そのため、本発明者らが実験を行なった結果、n型結晶の形成を阻害することなく、添加による効

果が得られる不純物濃度の範囲は、マグネシウムでは  $1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3} \sim 1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  であることが判明した。同様の効果は亜鉛においても確認されており、その効果が現われる濃度範囲は  $1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3} \sim 1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  であることが判明した。

【0018】次に、炭素、酸素、セレン、及び硫黄のグループについて説明する。これらの元素は第2の問題点である結晶中の窒素空孔の問題に関するものである。これらの元素の原子は、窒化物系化合物半導体において窒素サイトに入りやすいため、この化合物半導体に特有な窒素空孔を埋めることができる。そのため、窒素空孔に起因する深いドナー準位を消失させることができる。また、上述した4種類の不純物元素はそれ自身、比較的浅いドナーまたはアクセプターを形成する不純物であることから、不純物添加による深い不純物レベルの形成が生じない。そのため、取り出し効率の損失を起こすことなく、深いドナー準位を形成する窒素空孔を埋めることができる。一方、これらの不純物を過剰に添加することは結晶性の低下による発光効率の低下を招くため望ましくない。このため、不純物濃度の適当な範囲を求めたところ、炭素では  $1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3} \sim 5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 、酸素では  $1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3} \sim 1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 、セレンでは  $1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3} \sim 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 、硫黄  $1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3} \sim 1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  であることが判明した。

【0019】第3に、珪素について説明する。この元素は第3の問題点である結晶のエッチングの困難さに関するものである。本発明者らが実験を行なった結果、マグネシウムを添加した通常のp型窒化物系化合物半導体結晶層では、エッチング除去することが非常に困難であった。しかし、これに珪素を微量添加したところ、エッチングが容易に行なえることが判明した。しかしながら、珪素は本来n型を示すドナー性の不純物であるため、過剰の添加はp型結晶の形成を阻害する。そのため、本発明者らが実験を行なった結果、p型結晶の形成を阻害することなく、添加による効果が得られる不純物濃度の範囲は、 $1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3} \sim 8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  の珪素であることが判明した。

【0020】最後に、水素について説明する。基板上に形成したn型Ga<sub>0.99</sub>N層とマグネシウム(Mg)を添加したp型Ga<sub>0.99</sub>N層とからなるpn接合構造について考える。n型層に水素が含まれていない場合、これらの構造に熱処理を施したところ、Mgはp型層からn型層へ拡散する。このような熱拡散は、通常用いられる不純物元素の中でMgについて顕著に見られるものである。Mgの熱拡散は本来n型であるべき結晶のキャリア濃度を著しく低下させ、n型層にn型としての役割を果たさない現象を生じさせる。しかしながら、n型層に適量の水素が含まれている場合には、Mgの拡散は抑制され、p型層からn型層へのMgの拡散は殆ど生じない。このように水素には不純物の拡散を抑制させる効果があるもの

と考えられる。本発明者らが実験を行なった結果、拡散を抑制することができる水素濃度の範囲は  $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3} \sim 1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  であることが判明した。

【0021】

【発明の実施の形態】本発明の実施の形態を図面を参照しながら以下に説明する。

(第1の実施の形態)図1は本発明の第1の実施の形態に係る発光ダイオード10の断面を示す。

【0022】発光ダイオード10は、サファイア基板11を有しており、そのサファイア基板11の一主面11a上に、格子不整合を緩和することを目的としたバッファ層12が50nmの厚さで形成されている。更にバッファ層12の上に、順に、厚さ4μmのn型Ga<sub>0.99</sub>N層13、厚さ50nmのn型InGa<sub>0.99</sub>N発光層14、クラッド層として厚さ150nmのp型AlGa<sub>0.99</sub>N層15、厚さ300nmのp型Ga<sub>0.99</sub>N層16が積層されている。n型Ga<sub>0.99</sub>N層13はクラッド層としても働く。

【0023】これらのn型Ga<sub>0.99</sub>N層13からp型Ga<sub>0.99</sub>N層16までの各層には、 $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  の炭素が含有されている。また、第2の実施の形態で述べるように、p型AlGa<sub>0.99</sub>N層15及びp型Ga<sub>0.99</sub>N層16にSiが微量添加され、これらがエッチングしやすくなるようになっている。

【0024】結晶成長の後、p型Ga<sub>0.99</sub>N層16からn型InGa<sub>0.99</sub>N層14までが、n型Ga<sub>0.99</sub>N層13が露出するまでエッチングされ、その後、ほぼ全面が厚さ400nmのSiO<sub>2</sub>膜17で覆われる。このSiO<sub>2</sub>膜17の必要な部分に孔が形成され、p型層16に対してAu-Ni膜18が、n型層13に対してAl膜19が形成され、オーミック電極が配設される。

【0025】以下に、発光ダイオード10の製造方法の実施例を順に説明する。この発光ダイオード10は、周知の有機金属気相成長法(MOCVD法)による気相成長により製造した。用いたガスは、原料ガスとしてアンモニア(NH<sub>3</sub>)、シラン(SiH<sub>4</sub>)及び四塩化炭素(CCl<sub>4</sub>)を用い、キャリアガスとして水素(H<sub>2</sub>)及び窒素(N<sub>2</sub>)を用いた。有機金属原料として、トリメチルガリウム((CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Ga)(以下、TMGと記す)、トリメチルアルミニウム((CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Al)(以下、TMAと記す)、トリメチルインジウム((CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>In)(以下、TMIと記す)、ジメチル亜鉛((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Zn)(以下、DMZと記す)、ビスシクロペンタジエニルマグネシウム((C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Mg)(以下、Cp<sub>2</sub>Mgと記す)を用いた。

【0026】まず、有機洗浄、酸洗浄及び熱処理によって洗浄したc面11aを一主面とした単結晶のサファイア基板11をMOCVD装置の反応室に載置された加熱可能なサセブタ上に装着した。次に、常圧でH<sub>2</sub>を10L/分の流量で流しながら、温度1050℃で約10分間、サファイア基板11の一主面11aを気相エッチン

グした。

【0027】次に、サファイア基板11を510℃まで降温し、 $H_2$ を15L/分、 $N_2$ を5L/分、 $NH_3$ を10L/分、及びTMGを25cc/分の各流量で6分間流すことによって、バッファ層12を形成した。

【0028】次に、サファイア基板11を1020℃まで昇温且つ保温し、 $H_2$ を15L/分、 $N_2$ を5L/分、 $NH_3$ を10L/分、TMGを25cc/分、100ppmの $SiH_4$ を1cc/分、及び $CCl_4$ を5cc/分の各流量で60分流すことによって、n型Ga<sub>0.9</sub>N<sub>0.1</sub>層13を形成した。

【0029】次に、サファイア基板11を800℃まで降温し、 $H_2$ を5L/分、 $N_2$ を15L/分、 $NH_3$ を10L/分、TMGを3cc/分、TMIを100cc/分、 $SiH_4$ を1cc/分、DMZを10cc/分、及び $CCl_4$ を5cc/分の各流量で15分流すことによって、n型InGa<sub>0.9</sub>N<sub>0.1</sub>層14を形成した。

【0030】次に、サファイア基板11を1020℃まで昇温且つ保温し、 $H_2$ を15L/分、 $N_2$ を5L/分、 $NH_3$ を10L/分、TMGを50cc/分、TM<sub>0.9</sub>A<sub>0.1</sub>を25cc/分、Cp<sub>0.9</sub>Mg<sub>0.1</sub>を30cc/分、 $CCl_4$ を25cc/分、及び $SiH_4$ を0.1cc/分の各流量で5分流すことによって、p型AlGa<sub>0.9</sub>N<sub>0.1</sub>層15を形成した。

【0031】更に、サファイア基板を1020℃に保温したまま、 $H_2$ を15L/分、 $N_2$ を5L/分、 $NH_3$ を10L/分、TMGを25cc/分、Cp<sub>0.9</sub>Mg<sub>0.1</sub>を30cc/分、 $CCl_4$ を5cc/分、及び $SiH_4$ を0.1cc/分の各流量で5分程度流すことによって、p型Ga<sub>0.9</sub>N<sub>0.1</sub>層16を形成した。この様に $CCl_4$ を成長ガスに使用することで各成長層に炭素を含有させることができる。

【0032】この後、TMG、Cp<sub>0.9</sub>Mg<sub>0.1</sub>及び $CCl_4$ の流れを切り、 $H_2$ を15L/分、 $N_2$ を5L/分、及び $NH_3$ を10L/分の各流量で流しながらサファイア基板11を700℃まで降温した。更に、 $H_2$ 及び $NH_3$ を切り、 $N_2$ を5L/分で保持しながらサファイア基板11をサセブタ上に放置し、室温まで降温した(図8参照)。

【0033】ここで、 $H_2$ 及び $NH_3$ を切り、 $N_2$ のみにする温度は300℃以上であることが必要であり、500℃以上であることが望ましい。これは高温の水素雰囲気下では成長結晶膜の表面付近の不純物が活性水素によって不活性化するためであると考えられる。そのため、このような高温の水素雰囲気下では活性化される不純物の割合は1%程度にすぎない。このような場合には、活性化されていない不純物は格子欠陥を作り、非発光再結合中心となるため素子の効率を著しく低下させる。これに対して上述したような高温で切り替えを行った場合には、添加された不純物の少なくとも7%以上、多くの

場合10%以上が活性化されていることが判明した。

【0034】また、基板の冷却速度は50℃/分以下であることが望ましい。これ以上の速度で冷却した場合には、特にAlを加えた混晶系、例えばAlGa<sub>0.9</sub>N<sub>0.1</sub>等において、結晶に熱応力が掛かるため、結晶表面にクラックが生じることがある。

【0035】なお、室温まで降温する際的气体としては、母体結晶の構成元素の1つである $N_2$ を用いることが望ましいが、He、Ar等の不活性ガスを用いることも可能である。

【0036】このような工程を経ることで、不純物の活性化率を向上させるために従来とられてきた熱アニール等の工程を必要としなくなるため、工程の簡略化を図ることができ、製造に要する時間の短縮も図ることができる。更に、熱アニール等の後工程を経るよりも高い活性化率を得ることができる。

【0037】次に、窒化物系化合物半導体層が成長したサファイア基板11をMOCVD装置から取り出し、レジスト等を用いることによってマスクとし、アルカリ系の水溶液によってn型Ga<sub>0.9</sub>N<sub>0.1</sub>層13が露出するまでエッチングし、メサ構造とした。その後、CVD装置によって、表面に $SiO_2$ 膜17を約400nm形成した。この膜によってメサ構造側面に露出したpn接合界面付近のリーク電流は抑制され、素子の劣化は抑制される。

【0038】次に、 $SiO_2$ 膜17に弗酸系の溶液を用いて、p型Ga<sub>0.9</sub>N<sub>0.1</sub>層16が約100μm角の大きさで、またn型Ga<sub>0.9</sub>N<sub>0.1</sub>層13が約100μmφの大きさで露出するように孔を形成した。この孔を通して、p型層16に対して約1μmのAu-Ni膜18を、n型層13に対して約600nmのAl膜19を形成し、オーミック電極とした。以上の工程で発光ダイオードが完成した。

【0039】かかる発光ダイオード10における各層の不純物濃度はp型Ga<sub>0.9</sub>N<sub>0.1</sub>層16中のMg濃度のみが $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ であり、n型Ga<sub>0.9</sub>N<sub>0.1</sub>層13、n型InGa<sub>0.9</sub>N<sub>0.1</sub>層14、及びp型AlGa<sub>0.9</sub>N<sub>0.1</sub>層15に各々含まれるSi、Zn、Mgの濃度は $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ であった。また、n型Ga<sub>0.9</sub>N<sub>0.1</sub>層13からp型Ga<sub>0.9</sub>N<sub>0.1</sub>層16までの各層中に含まれる炭素濃度は $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ であった。

【0040】この様にして形成された発光ダイオード10を約350μm角の大きさでダイシングして、ステム上にマウント、モールドし、ランプ化した。このようにして形成された発光ダイオードにおいては、順方向電流20mAに対して2~3mW程度の光出力を得ることができ、寿命も約2万時間を実現することができた。これらの値は、炭素を実質的に含まない、即ち、測定時の検出限界以下であるような場合の同様の構造を有する発光ダイオードの特性と比較して約2~3倍の向上となっている。

【0041】この炭素濃度については $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ から $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ までの領域でこれまで述べてきた



ような効果が見られた。これより少ない場合には、窒素空孔による深い準位の形成によって取り出し効率に低下が見られた。即ち、炭素添加による効果が現われなかった。一方、この範囲よりも多い場合には、炭素が結晶内において析出し、非発光再結合センターや、結晶欠陥の要因となり、効果が現われなくなった。効果が顕著に現われるためには、炭素濃度が $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以上で且つ $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 以下であることが望ましく、更には炭素濃度が $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ から $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ までの範囲にあるとき、取り出し効率が極大値をとった。

【0042】ここでは、発光層をInGa<sub>N</sub>にした場合について述べたが、発光層がGa<sub>N</sub>、InGaAlNで形成されている場合でも同様の効果が得られた。

(第2の実施の形態) 図2は本発明の第2の実施の形態に係る発光ダイオード20の断面を示す。

【0043】発光ダイオード20は、サファイア基板21を有しており、そのサファイア基板21上に、格子不整合を緩和するためにGa<sub>N</sub>のバッファ層22が50nmの厚さで形成されている。そのバッファ層22の上に、順に、厚さ3μmのn型Ga<sub>N</sub>層23、厚さ100nmのn型InGa<sub>N</sub>発光層24、クラッド層として厚さ300nmのp型AlGa<sub>N</sub>層25、厚さ500nmのp型Ga<sub>N</sub>層26が積層されている。

【0044】各層の不純物濃度は以下の通りである。p型Ga<sub>N</sub>層26ではMg濃度が $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 、Si濃度は $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ である。p型AlGa<sub>N</sub>層25ではMg濃度が $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 、Si濃度は $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ である。n型InGa<sub>N</sub>層24ではSi濃度が $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 、Zn濃度が $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ である。n型Ga<sub>N</sub>層23中のSi濃度は $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ である。

【0045】以下に、発光ダイオード20の製造方法の実施例を順に説明する。まず、有機洗浄、酸洗浄及び熱処理によって洗浄したa面((11-20)面)を主面とした単結晶のサファイア基板21をMOCVD装置の反応室に載置された加熱可能なサセプタ上に装着した。次に、常圧でH<sub>2</sub>を10L/分の流量で流しながら、温度1050℃で約10分間、サファイア基板21の一主面を気相エッチングした。

【0046】次に、サファイア基板21を510℃まで降温し、H<sub>2</sub>を15L/分、N<sub>2</sub>を10L/分、NH<sub>3</sub>を5L/分、TMGを25cc/分の各流量で流すことによって、バッファ層22を形成した。

【0047】次に、サファイア基板21を1020℃まで昇温且つ保温し、H<sub>2</sub>を15L/分、N<sub>2</sub>を10L/分、NH<sub>3</sub>を5L/分、TMGを25cc/分、SiH<sub>4</sub>を5cc/分の各流量で60分流すことによって、n型Ga<sub>N</sub>層23を形成した。

【0048】次に、サファイア基板21を800℃まで降温し、H<sub>2</sub>を10L/分、N<sub>2</sub>を15L/分、NH<sub>3</sub>を5L/分、トリエチルガリウム((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Ga)(以下、TEGと記す)を3cc/分、TMIを30cc/分、DMZを1cc/分、SiH<sub>4</sub>を1cc/分の各流量で30分流すことによって、n型InGa<sub>N</sub>層24を形成した。この層形成においてのZn添加は発光中心としての役割と同時に、平坦な薄膜成長を助ける役割をも合わせ持っている。

【0049】次に、サファイア基板21を1020℃まで昇温且つ保温し、H<sub>2</sub>を15L/分、N<sub>2</sub>を10L/分、NH<sub>3</sub>を5L/分、TMGを50cc/分、TMAを25cc/分、Cp<sub>2</sub>Mgを50cc/分、SiH<sub>4</sub>を1cc/分の各流量で10分間流すことによって、p型AlGa<sub>N</sub>層25を形成した。

【0050】更に、サファイア基板21を1020℃に保温し、H<sub>2</sub>を15L/分、N<sub>2</sub>を10L/分、NH<sub>3</sub>を5L/分、TMGを25cc/分、Cp<sub>2</sub>Mgを100cc/分、SiH<sub>4</sub>を1cc/分の各流量で10分程度流すことによって、p型Ga<sub>N</sub>層26を形成した。

【0051】この後、TMG、Cp<sub>2</sub>Mg、及びSiH<sub>4</sub>を切り、H<sub>2</sub>を15L/分、N<sub>2</sub>を10L/分、NH<sub>3</sub>を5L/分の各流量で流したまま、サファイア基板21を800℃まで降温した。その後、N<sub>2</sub>を10L/分流しながらサファイア基板21をサセプタ上に放置し、室温まで降温した。

【0052】次に、窒化物系化合物半導体層が成長したサファイア基板21をMOCVD装置から取り出し、レジスト等を用いることによってマスクとし、アルカリ系の水溶液によってn型Ga<sub>N</sub>層23が露出するまでエッチングし、メサ構造とした。その後、CVD装置によって、表面にSiO<sub>2</sub>膜27を約200nm形成した。この膜によってメサ構造側面に露出したpn接合界面付近のリーク電流は抑制され、素子の劣化は抑制される。

【0053】次に、SiO<sub>2</sub>膜27に弗酸系の溶液を用いて、p型Ga<sub>N</sub>層26が約100μm角の大きさと、またn型Ga<sub>N</sub>層23が約120μmφの大きさと露出するように孔を形成した。この孔を通して、p型Ga<sub>N</sub>層26に対して約2μmのAu-Ni膜28を、n型層23に対して約1μmのAl-Ti膜29を形成し、オーミック電極とした。

【0054】このようにして形成された発光ダイオード20を約350μm角の大きさとダイシングして、ステム上にマウント、モールドし、ランプ化した。このようにして形成された発光ダイオード20は、発光強度においても信頼性においても第1の実施の形態で示した発光ダイオード10と同程度の性能を示した。

【0055】かかる発光ダイオード20において、本発明の主旨であるp型Ga<sub>N</sub>層26及びp型AlGa<sub>N</sub>層25におけるSi濃度は上述した通り、いずれの層も $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ であった。この濃度においてp型Ga<sub>N</sub>層26及びp型AlGa<sub>N</sub>層25はエッチング除去する

ことができ、素子を形成することが可能であった。このようにエッチングが可能であった濃度は $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以上を必要とした。一方、Siは本来ドナー性の不純物であるため、過剰の添加は本来p型であるべきGaN層26及びAlGaN層25をn型に変化させてしまうという問題を生じる。そのため、Si濃度の上限は、その層のアクセプター濃度に依存するが、素子形成に必要なp型のキャリア濃度が $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ であることから、Si濃度が $8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 以下ではn型に転じることが少ないということが判明した。更に、Si濃度が $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 以下であることが望ましく、 $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以上 $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 以下の濃度であることが素子形成に最も望ましいものであった。

【0056】(第3の実施の形態)図3は本発明の第3の実施の形態に係る発光ダイオード30の断面を示す。発光ダイオード30は、結晶性のAlN基板31を有しており、そのAlN基板31上に、順に、厚さ4 $\mu\text{m}$ のn型AlGaN層33、厚さ100nmのn型GaN発光層34、クラッド層として厚さ300nmのp型AlGaN層35、厚さ500nmのp型GaN層36が積層されている。また、n型AlN層33からp型GaN層36までの各層中には酸素が $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 含有されている。

【0057】以下に、発光ダイオード30の製造方法の実施例を順に説明する。まず、有機洗浄、酸洗浄及び熱処理によって洗浄したAlN基板31をMOCVD装置の反応室に載置された加熱可能なサセブタ上に装着した。次に、常圧で $\text{H}_2$ を10L/分の流量で流しながら、温度1050℃で約10分間、AlN基板の一面を気相エッチングした。

【0058】次に、AlN基板31を1000℃まで降温且つ保温し、 $\text{H}_2$ を15L/分、 $\text{N}_2$ を10L/分、 $\text{NH}_3$ を5L/分、TMAを25cc/分、TMGを50cc/分、 $\text{SiH}_4$ を1cc/分、0.1%に希釈した酸素( $\text{O}_2$ )を20cc/分の各流量で60分流することによって、n型AlGaN層33を形成した。

【0059】次に、AlN基板31を1000℃に保持したまま、 $\text{H}_2$ を10L/分、 $\text{N}_2$ を15L/分、 $\text{NH}_3$ を5L/分、TEGを3cc/分、DMZを10cc/分、 $\text{SiH}_4$ を1cc/分、希釈した酸素 $\text{O}_2$ を300cc/分の各流量で4分流することによって、n型GaN層34を形成した。

【0060】次に、AlN基板を1000℃に保温し、 $\text{H}_2$ を15L/分、 $\text{N}_2$ を10L/分、 $\text{NH}_3$ を5L/分、TMGを50cc/分、TMAを25cc/分、 $\text{Cp}$ 、 $\text{Mg}$ を100cc/分、希釈した $\text{O}_2$ を200cc/分の各流量で5分間流することによって、p型AlGaN層35を形成した。

【0061】更に、AlN基板を1000℃に保温したまま、 $\text{H}_2$ を15L/分、 $\text{N}_2$ を10L/分、 $\text{NH}_3$ を

5L/分、TMGを50cc/分、 $\text{Cp}$ 、 $\text{Mg}$ を30cc/分、希釈した $\text{O}_2$ を200cc/分の各流量で20分程度流すことによって、p型GaN層36を形成した。

【0062】この後、AlN基板31を900℃まで降温し、常圧で $\text{NH}_3$ を10L/分、 $\text{N}_2$ を10L/分の各流量で流しながらこれをサセブタ上に放置した。窒化物系化合物半導体層が成長したAlN基板31をMOCVD装置から取り出し、レジスト等を用いることによってマスクとし、アルカリ系の水溶液によってn型AlGaN層33が露出するまでエッチングし、メサ構造とした。その後、CVD装置によって、表面に $\text{SiO}_2$ 膜37を約300nm形成した。この膜によってメサ構造側面に露出したpn接合界面付近のリーク電流は抑制され、素子の劣化は抑制される。

【0063】次に、 $\text{SiO}_2$ 膜37に非酸系の溶液を用いて、p型GaN層36が約100 $\mu\text{m}$ 角の大きさで、またn型AlGaN層33が約100 $\mu\text{m}$ φの大きさで露出するように孔を形成した。この孔を通して、p型GaN層36に対して約2 $\mu\text{m}$ のAu-Ni膜38を、n型AlGaN層33に対して約1 $\mu\text{m}$ のAl膜39を形成し、オーミック電極とした。

【0064】このようにして形成された発光ダイオード30を約400 $\mu\text{m}$ 角の大きさでダイシングして、ステム上にマウント、モールドし、ランプ化した。このようにして形成された発光ダイオード30は、発光強度においても信頼性においても第1の実施の形態で示した発光ダイオード10と同程度の性能を示した。

【0065】かかる発光ダイオード30において各層の不純物濃度はp型GaN層36中のMg濃度のみが $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ であり、n型AlGaN層33からp型AlGaN層35までに含まれるSi、Zn、Mg濃度は $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ であった。また、本実施の形態の特徴である酸素濃度は上述した値 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ を含む $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ から $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ までの領域で窒素空孔を埋めることによる効果が見られた。これより少ない場合には、発光強度に効果が見られなかった。一方、この範囲よりも多い場合には、装置内で爆発する恐れがあるため、装置の安全性に問題が生じる。この中でも $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ から $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ の酸素濃度の場合に発光素子として特性が最も向上した。

【0066】(第4の実施の形態)図4は本発明の第4の実施の形態に係る発光ダイオード40の断面を示す。発光ダイオード40は、サファイア基板11を有しており、そのサファイア基板11の一主面上に、格子不整合を緩和するためにバッファ層42が50nmの厚さで形成されている。そのバッファ層42の上に、順に、厚さ4 $\mu\text{m}$ のn型GaN層43、厚さ50nmのn型InGaN発光層44、クラッド層として厚さ150nmのp型AlGaN層45、厚さ300nmのp型GaN層4

6が積層されている。これらのn型Ga<sub>0.45</sub>In<sub>0.55</sub>N層43及びn型InGa<sub>0.45</sub>N層45には、夫々水素が $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 含まれている。

【0067】更に、結晶成長の後、n型InGa<sub>0.45</sub>N層44からp型Ga<sub>0.45</sub>N層46までが、n型Ga<sub>0.45</sub>N層43が露出するまでエッチングされ、その後、ほぼ全面が厚さ400nmのSiO<sub>2</sub>膜47で覆われる。このSiO<sub>2</sub>膜47の必要な部分に孔が形成され、p型層46に対してAu-Ni膜48が、n型層43に対してAl膜49が形成され、オーミック電極が配設される。

【0068】以下に、発光ダイオード40の製造方法の実施例を順に説明する。まず、有機洗浄、酸洗浄及び熱処理によって洗浄したC面を主面とした単結晶のサファイア基板11をMOCVD装置の反応室に載置された加熱可能なサセプタ上に装着した。次に、常圧でH<sub>2</sub>を20L/分の流量で流しながら、温度1100℃で約10分間、サファイア基板11を気相エッチングした。

【0069】次に、サファイア基板11を500℃まで降温し、H<sub>2</sub>を15L/分、N<sub>2</sub>を10L/分、NH<sub>3</sub>を5L/分、TMGを25cc/分、TMAを40cc/分の各流量で流すことによって、バッファ層42を形成した。

【0070】次に、サファイア基板11を1020℃まで昇温且つ保温し、H<sub>2</sub>を20L/分、N<sub>2</sub>を10L/分、NH<sub>3</sub>を10L/分、TMGを25cc/分、SiH<sub>4</sub>を1cc/分の各流量で60分流すことによって、n型Ga<sub>0.45</sub>N層43を形成した。

【0071】次に、サファイア基板11を800℃まで降温し、H<sub>2</sub>を20L/分、N<sub>2</sub>を15L/分、NH<sub>3</sub>を10L/分、TEGを3cc/分、TMIを30cc/分、DMZを1cc/分、SiH<sub>4</sub>を1cc/分の各流量で15分流すことによってn型InGa<sub>0.45</sub>N層44を形成した。

【0072】次に、サファイア基板11を1020℃まで昇温し、保温した状態で、H<sub>2</sub>を15L/分、N<sub>2</sub>を10L/分、NH<sub>3</sub>を10L/分、TMGを50cc/分、TMAを25cc/分、Cp<sub>2</sub>Mgを30cc/分、SiH<sub>4</sub>を0.1cc/分の各流量で5分間流すことによって、p型AlGa<sub>0.45</sub>N層45を形成した。

【0073】更に、サファイア基板11を1020℃に保温したまま、H<sub>2</sub>を15L/分、N<sub>2</sub>を10L/分、NH<sub>3</sub>を10L/分、TMGを50cc/分、Cp<sub>2</sub>Mgを100cc/分、SiH<sub>4</sub>を0.1cc/分の各流量で5分程度流すことによって、p型Ga<sub>0.45</sub>N層46を形成した。上記p型AlGa<sub>0.45</sub>N層45及びp型Ga<sub>0.45</sub>N層46の成長では第2の実施の形態で述べたエッチングの容易性のためにSiを添加した。

【0074】この後、サファイア基板11を800℃まで降温し、常温でN<sub>2</sub>を10L/分流しながらサセプタ上に放置した。窒化物系化合物半導体層が成長したサ

ファイア基板11をMOCVD装置から取り出し、CVD装置によって、表面にSiO<sub>2</sub>膜47を約400nm形成した。このSiO<sub>2</sub>膜47をマスクとして、周知の反応性イオンエッチング法(RIE法)によってn型Ga<sub>0.45</sub>N層43が露出するまでエッチングし、メサ構造とした。このSiO<sub>2</sub>膜47に弗酸系の溶液を用いて、p型Ga<sub>0.45</sub>N層46が約100μm角の大きさで露出するように孔を形成した。この孔を通して、p型層46に対して約1μmのAu-Ni膜48を形成し、またn型層43に対して約600nmのAl膜49を形成し、夫々オーミック電極とした。

【0075】このようにして形成された発光ダイオード40を約350μm角の大きさでダイシングした後、ランブ化した。このようにして形成された発光ダイオード40においては、先に述べた発光ダイオード10と同程度の発光強度、信頼性を有していた。

【0076】かかる発光ダイオード40における各層の不純物濃度はp型Ga<sub>0.45</sub>N層46中のMg濃度のみが $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ であり、n型Ga<sub>0.45</sub>N層43からp型AlGa<sub>0.45</sub>N層45までに含まれるSi、Zn、Mg濃度は $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ であった。また、本発明の主旨であるn型Ga<sub>0.45</sub>N層43及びn型InGa<sub>0.45</sub>N層44に含まれる水素濃度 $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ であるが、 $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ から $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ までの領域で、p型AlGa<sub>0.45</sub>N層45及びp型Ga<sub>0.45</sub>N層46からのMgの拡散を抑制することができた。これより少ない場合には、n型層43及び44へのMgの拡散が著しく、これらの層が補償効果によって絶縁層化する、或いはp型に変化してしまう現象が見られた。一方、これより水素は多い場合にはキャリアの要因となる不純物元素に対して水素が結合し、キャリア不活性化の要因となった。従って、水素濃度が上記の範囲 $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ から $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ である必要がある。更に望ましくは、 $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ から $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 程度の濃度である場合にその効果が顕著に現われた。

【0077】(第5の実施の形態) 図5は本発明の第5の実施の形態に係る発光ダイオード50の断面を示す。第5の実施の形態が上述した4つの実施の形態と大きく異なる点は基板にSiCを使用した点である。各窒化物半導体層における主たる不純物は、SiC基板51がN(窒素)、n型Ga<sub>0.45</sub>N層53がSi、n型InGa<sub>0.45</sub>N層54がSi及びZn、クラッド層であるp型AlGa<sub>0.45</sub>N層55及びp型Ga<sub>0.45</sub>N層56がMgである。これらの濃度については、上述4つの実施の形態と同様、n型InGa<sub>0.45</sub>N層54中のZn、p型AlGa<sub>0.45</sub>N層55中のMgについては $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ であり、p型Ga<sub>0.45</sub>N層56中のMgについては $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ である。また、Siについては、n型層53及び54で $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 程度、p型層55及び56で $8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ である。その他の不純物としては、n型Ga<sub>0.45</sub>N層53から

p型Ga<sub>0.5</sub>N層56までの各層に夫々炭素が $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 、酸素が $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 含まれている。

【0078】製造方法については、これまで述べてきた4つの実施の形態と同様にMOCVD法を用いた。この実施の形態でも第1及び第2の実施の形態と同様の効果を奏することに加えて、結晶欠陥密度も非常に低減し、発光ダイオード10と比較して、発光強度について約2倍、寿命について約3倍の性能向上をはかることができた。

【0079】(第6の実施の形態)図6は本発明の第6の実施の形態に係るレーザダイオード60の断面を示す。レーザダイオード60は、サファイア基板61を有しており、そのサファイア基板61に順に、厚さ50nmのGa<sub>0.5</sub>Nバッファ層62、厚さ2μmのn型Ga<sub>0.5</sub>N層63、厚さ500nmのn型AlGa<sub>0.5</sub>N(Alの組成比0.3)層64、厚さ100nmのアンダーブGa<sub>0.5</sub>N層65、厚さ500nmのp型AlGa<sub>0.5</sub>N(Alの組成比0.3)層66、厚さ300nmのp型Ga<sub>0.5</sub>N層67が形成されている。

【0080】これらの各層の不純物濃度は、n型Ga<sub>0.5</sub>N層63ではSiが $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 及びMgが $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 、n型AlGa<sub>0.5</sub>N層64ではSiが $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 及びMgが $8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 、アンダーブGa<sub>0.5</sub>N層65ではMgが $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 、p型AlGa<sub>0.5</sub>N層66ではMgが $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 、p型Ga<sub>0.5</sub>N層67ではMgが $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ である。

【0081】この素子の製造方法はこれまで示してきた実施の形態と同様に行った。n型Ga<sub>0.5</sub>N層63からアンダーブGa<sub>0.5</sub>N層65までの各層には平坦な薄膜形成のために上述した濃度でMgを添加した。かかるMgの濃度は $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3} \sim 1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ で効果が見られた。これより少ない場合には平坦な薄膜が得られなかった。一方、これより多い場合においてはn型層ではキャリア濃度に低減が見られ、更にSiを添加しなければならず、平坦な膜が得られにくくなった。このため、Mg濃度は $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3} \sim 1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ が適当で、 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3} \sim 1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ の濃度であることが望ましい。

【0082】(第7の実施の形態)図7は本発明の第7の実施の形態に係る発光ダイオード70の断面を示す。発光ダイオード70は、a面(11-20面)を主面とするサファイア基板71上に形成されたものである。層構造はサファイア基板71から順に、Ga<sub>0.5</sub>Nバッファ層72、ZnドーブGa<sub>0.5</sub>N層73、Siドーブn型Ga<sub>0.5</sub>N層74、n型InGa<sub>0.5</sub>N発光層75、Mgドーブp型AlGa<sub>0.5</sub>N層76、Mgドーブp型Ga<sub>0.5</sub>N層77である。

【0083】Ga<sub>0.5</sub>Nバッファ層72は厚さが0.1μmであり、サファイア基板とGa<sub>0.5</sub>N層との格子不整合とを緩和するためにある。Ga<sub>0.5</sub>N層73は厚さが0.3μm

であり、本発明の主旨である2次元成長の促進をはかるためにZnを添加している。Znの濃度は $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3} \sim 1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ が適当で、 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3} \sim 3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ の濃度であることが望ましい。Siドーブn型Ga<sub>0.5</sub>N層74は厚さが4μmであり、発光層に電子を注入するためにある。また、基板に絶縁物であるサファイアを用いているためにエッチングによってn型層を露出させなければならないため、層74は厚めに形成している。層74のキャリア濃度は $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 程度である。

【0084】n型InGa<sub>0.5</sub>N発光層75は厚さが0.3μmである。また、発光波長を450nm程度に合わせるため、Inの組成比は6%である場合には、SiとZnとを同時に添加している。In組成を30%程度まで上げた場合にはSiのみを添加することで発光波長を調整することが可能である。

【0085】Mgドーブp型AlGa<sub>0.5</sub>N層76は厚さが0.2μmであり、発光層に正孔を注入する働きをする。また、Alの組成比については、電子のオーバーフローを抑制するためには大きいことが望ましい一方、p型キャリア濃度を確保するためには組成比は小さい方が望ましい。これらの条件の複合により、Alの組成比は5%から25%までの範囲にあることが望ましく、更には10%から20%の間にあることがより望ましい。

【0086】Mgドーブp型Ga<sub>0.5</sub>N層77は厚さが0.2μmであり、AlGa<sub>0.5</sub>N層76では良好なオーミック接触をとることが困難であることから形成されたものである。キャリア濃度は $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以上程度あることが望ましく、ここでは $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ と設定した。また、p型層76及び77にはエッチングの実現を考慮してSiを微量添加した。

【0087】オーミック電極としては、pn両方の層上にNi20nm、Au300nmの積層構造78を形成し、良好なオーミック電極形成のための熱処理をほどこした後、ボンディング用として更にTi50nm、Au2μmの積層構造79を形成した。このような発光ダイオード70においては20mAで2cd程度の輝度を示した。

【0088】本発明は上記実施の形態に限定されるものではなく、その主旨を逸脱しない範囲で種々変形して実施することができる。上記実施の形態では発光素子について説明したが、上記実施の形態で説明した膜をチャンネル領域に使用した薄膜トランジスタやエミッタ、ベース、コレクタに使ったヘテロ接合型バイポーラトランジスタ等も実現することができる。この場合結晶性が向上した膜でトランジスタを形成できることから高速動作の可能なデバイスの提供を期待できる。

【0089】

【発明の効果】本発明によれば、各々の窒化物系化合物半導体層中に炭素、珪素などの原子を含むことにより、

17

窒化物系化合物半導体結晶において、結晶成長、窒素空孔、エッチング、及び不純物拡散といった諸問題が解決され、良質で扱いやすい結晶を得ることができる。更に、発光素子の発光強度や信頼性を向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1の実施の形態に係る発光素子の構造断面図。

【図2】本発明の第2の実施の形態に係る発光素子の構造断面図。

【図3】本発明の第3の実施の形態に係る発光素子の構造断面図。

【図4】本発明の第4の実施の形態に係る発光素子の構造断面図。

【図5】本発明の第5の実施の形態に係る発光素子の構造断面図。

【図6】本発明の第6の実施の形態に係る発光素子の構造断面図。

\* 構造断面図。

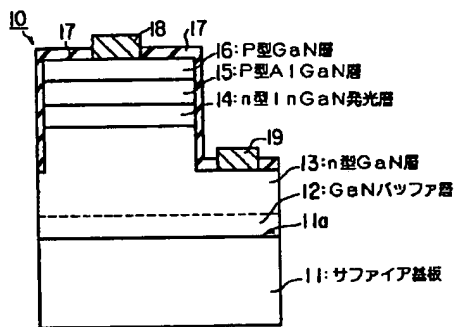
【図7】本発明の第7の実施の形態に係る発光素子の構造断面図。

【図8】本発明の第1の実施の形態に係る発光素子の製造方法における降温時の操作を説明するための図。

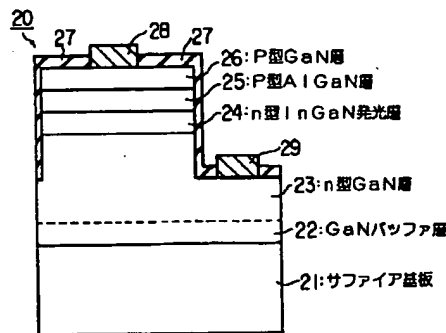
【符号の説明】

11、21、61、71…サファイア基板、31…AlN基板、51…SiC基板、12、22、42、62、72…バッファ層、13、23、43、53、63、74…n型Ga<sub>0.4</sub>N層、33…AlGa<sub>0.3</sub>N層、14、24、44、54、75…n型InGa<sub>0.5</sub>N発光層、34…Ga<sub>0.4</sub>N発光層、15、25、35、45、55、66、76…p型AlGa<sub>0.3</sub>N層、16、26、36、46、56、67、77…p型Ga<sub>0.4</sub>N層、64…n型AlGa<sub>0.3</sub>N層、65…アンドープGa<sub>0.4</sub>N層、73…ZnドープGa<sub>0.4</sub>N層。

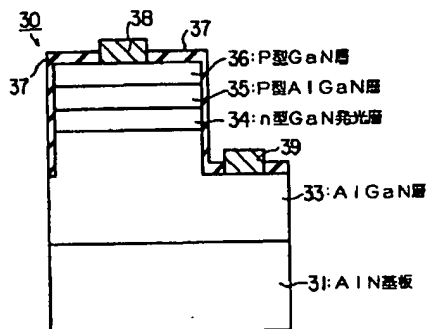
【図1】



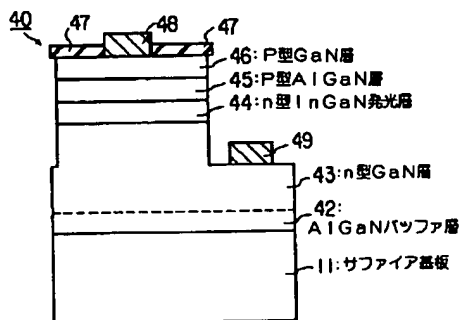
【図2】



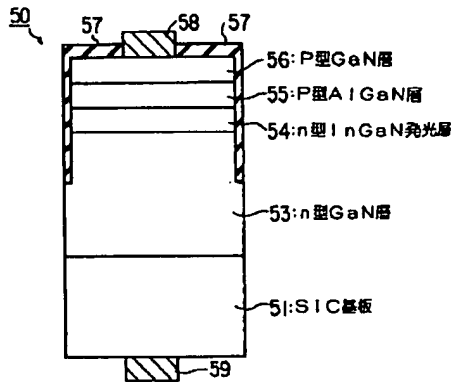
【図3】



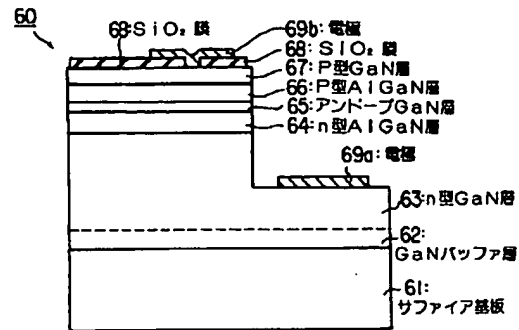
【図4】



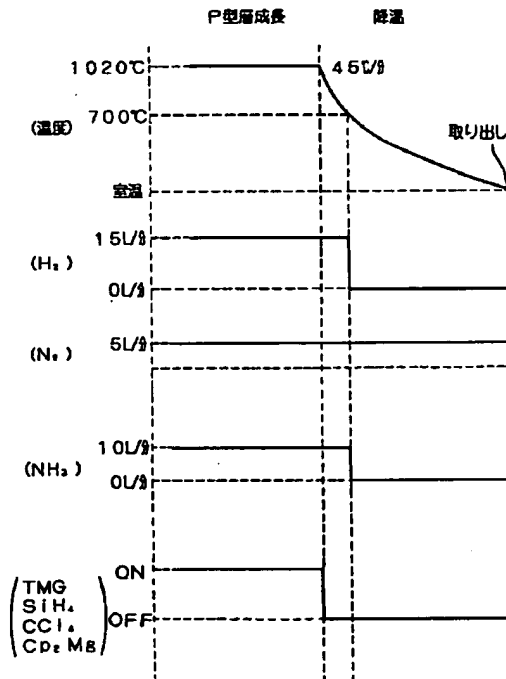
【図5】



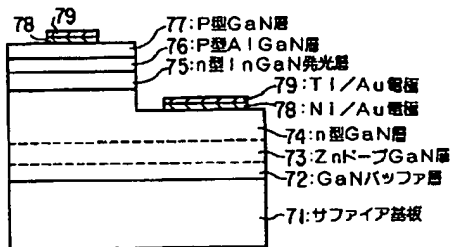
【図6】



【図8】



【図7】



フロントページの続き

(72)発明者 菅原 秀人  
神奈川県川崎市幸区堀川町72番地 株式会  
社東芝堀川町工場内

(72)発明者 国分 義弘  
神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株  
式会社東芝研究開発センター内

(72)発明者 山本 雅裕  
神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株  
式会社東芝研究開発センター内

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載  
 【部門区分】第7部門第2区分  
 【発行日】平成13年10月12日(2001.10.12)

【公開番号】特開平8-148718  
 【公開日】平成8年6月7日(1996.6.7)  
 【年通号数】公開特許公報8-1488  
 【出願番号】特願平7-221816  
 【国際特許分類第7版】

H01L 33/00  
 21/205  
 31/04  
 H01S 5/30

【F1】

H01L 33/00 C  
 21/205  
 H01S 3/18  
 H01L 31/04 E

【手続補正書】

【提出日】平成13年1月16日(2001.1.16)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】結晶基板と、前記基板に支持されるように気相成長により形成された、n型の窒化物系化合物からなる第1半導体膜と、を具備し、前記第1半導体膜が、その3次元成長から2次元成長への移行を早めるため、 $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3} \sim 1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ のマグネシウム若しくは $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3} \sim 1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ の亜鉛を含有することを特徴とする化合物半導体装置。

【請求項2】結晶基板と、前記基板に支持されるように気相成長により形成された、窒化物系化合物からなる第1半導体膜と、を具備し、前記第1半導体膜が、その窒素空孔を埋めるため、 $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3} \sim 5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ の炭素、 $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3} \sim 1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ の酸素、 $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3} \sim 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ のセレン、若しくは $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3} \sim 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ の硫黄を含有することを特徴とする化合物半導体装置。

【請求項3】結晶基板と、前記基板に支持されるように気相成長により形成され、且つマグネシウムを含有する、p型若しくはi型の窒化物系化合物からなる第2半導体膜を具備し、前記第2半導体膜が、そのエッチングを容易にするため、 $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3} \sim 8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ の珪素を含有することを特徴とする化合物半導体装置。

【請求項4】結晶基板と、前記基板に支持され且つ互いに積層された第1及び第2半導体膜を具備し、第1半導体膜が気相成長により形成されたn型若しくはi型の窒化物系化合物からなり、前記第2半導体膜がマグネシウムを含有するp型若しくはi型の窒化物系化合物からなり、前記第1半導体膜が、前記第2半導体膜からのマグネシウムの拡散を防止するため、 $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3} \sim 1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ の水素を含有することを特徴とする化合物半導体装置。

【請求項5】前記半導体膜のいずれかが、その窒素空孔を埋めるため、 $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3} \sim 5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ の炭素、 $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3} \sim 1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ の酸素、 $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3} \sim 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ のセレン、若しくは $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3} \sim 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ の硫黄を含有することを特徴とする請求項1、3及び4のいずれかに記載の化合物半導体装置。

【請求項6】前記基板に支持されるように気相成長により形成され、且つマグネシウムを含有する、p型若しくはi型の窒化物系化合物からなる第2半導体膜を更に具備し、前記第2半導体膜が、そのエッチングを容易にするため、 $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3} \sim 8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ の珪素を含有することを特徴とする請求項1または2に記載の化合物半導体装置。

【請求項7】前記基板に支持され且つ前記第1半導体膜に対して積層された第2半導体膜を更に具備し、前記第2半導体膜がマグネシウムを含有するp型若しくはi型の窒化物系化合物からなり、前記第1半導体膜が、前記第2半導体膜からのマグネシウムの拡散を防止するため、 $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3} \sim 1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ の水素を含有することを特徴とする請求項1または2に記載の化合物

半導体装置。

【請求項8】前記基板に支持され且つ前記第1半導体膜に対して積層されるように気相成長により形成された、n型若しくはi型の窒化物系化合物からなる第1半導体膜を更に具備し、前記第1半導体膜が、前記第2半導体膜からのマグネシウムの拡散を防止するため、 $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3} \sim 1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ の水素を含有することを特徴とする請求項3に記載の化合物半導体装置。

【請求項9】前記半導体装置が、夫々が窒化物系化合物

からなり且つ前記基板に支持された発光ダイオードを構成する複数の半導体膜を具備し、前記半導体膜は前記複数の半導体膜に含まれることを特徴とする請求項1乃至8のいずれかに記載の化合物半導体装置。

【請求項10】前記複数の半導体膜の夫々が、Ga<sub>2</sub>N、InGa<sub>2</sub>N、InGaAlNからなる群から選択された材料からなることを特徴とする請求項9に記載の化合物半導体装置。